

УДК [632.3+632.952]:66-965.61:661.16

DOI: 10.15372/ChUR2020203

## Инновационные средства защиты яровой пшеницы на основе хитозана, полученные методами механохимии

Е. С. МЕТЕЛЕВА<sup>1</sup>, В. И. ЕВСЕЕНКО<sup>1</sup>, О. И. ТЕПЛЯКОВА<sup>2</sup>, О. В. КУЛАГИН<sup>2</sup>, О. Ю. СЕЛЮТИНА<sup>3</sup>, Н. Э. ПОЛЯКОВ<sup>1,3</sup>, А. В. ДУШКИН<sup>1</sup>, Н. Г. ВЛАСЕНКО<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: dushkin@solid.nsk.su

<sup>2</sup>Сибирский НИИ земледелия и химизации сельского хозяйства СФНЦА РАН, р. п. Краснообск, Новосибирская обл. (Россия)

<sup>3</sup>Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск (Россия)

### Аннотация

Механохимический метод получения супрамолекулярных комплексов тебуконазола использован для создания новых комплексных средств защиты растений от вредителей и болезней зерновых культур. Применение в этих системах хитозана, а также экстракта корней солодки позволило разработать препараты с улучшенными физико-химическими и биологическими параметрами. В полевых условиях показана высокая биологическая эффективность композиции тебуконазола с хитозаном в отношении *Puccinia recondita*, *Septoria nodorum* и *Blumeria graminis* при однократной обработке в начале колошения растений мягкой яровой пшеницы, что обусловило повышение урожайности зерна на 0.55 т/га. При этом расход фунгицида тебуконазола снижается в 5.5 раза. Показана возможность создания аналогичных средств защиты яровой пшеницы на основе комбинации хитозана с экстрактом корней солодки без включения в нее тебуконазола, которые повышают зерновую продуктивность пшеницы на 0.54–0.6 т/га.

**Ключевые слова:** хитозан, тебуконазол, экстракт корней солодки, мягкая яровая пшеница, болезни листьев, трипс, урожайность

### ВВЕДЕНИЕ

Применение аминополисахаридов на основе хитозана в сельском хозяйстве основано на его способности повышать устойчивость растений к вредным биологическим объектам вирусной, бактериальной и грибной природы, а также усиливать сопротивляемость к насекомым-вредителям. Хитозан в комплексе с органическими кислотами способен ограничивать рост фузариозных грибов, усиливать растворение фосфорных соединений в почве, делая их более доступными для растений [1]. Хитозан, как действующее вещество, разрешен Агентством по охране окружающей среды к применению на большин-

стве сельскохозяйственных культур, в том числе зерновых, как для обработки семян, так и для опрыскивания растений [2]. Предполагается, что хитозан способен стимулировать производство защитных метаболитов растений – активных форм кислорода и фитоалексинов [3]. Хитозан и препараты на его основе не токсичны для человека и окружающей среды, не вызывают устойчивости у патогенных микроорганизмов. Обладая фунгицидным [4], антибактерицидным [5] действиями, хитозан способен индуцировать у растений неспецифическую болезнестойчивость широкого спектра действия и может быть использован для защиты растений от заболеваний различной этиологии. Показана перспектив-

ность использования полифункциональных хитозановых составов для защиты пшеницы от мучнистой росы, бурой ржавчины и септориоза [6]. Установлено, что антигрибковая активность хитозана зависит от его молекулярной массы и вида патогена. Хитозановые препараты с молекулярной массой от 6.5 до 150 кДа повышают устойчивость растений пшеницы к бурой ржавчине, в результате развитие выживших пустул на листьях подавляется на 79.5–89.0 % [7]. Выявлено, что хитозан способствует снижению плотности популяций нематод [8]. Действие хитозана на насекомых изучено крайне недостаточно. Однако имеются сведения о применении хитозанового препарата Артафидина против различных видов тлей на садовых культурах, где его эффективность составила 96.5–100, на бахчевых – 97.4–98.0, на овощных – 100 %. Препарат показал высокую избирательную активность в отношении полезной фауны. Не отмечено появления устойчивости к препарату при его испытании против *Aphis pomi* Deg. в многолетнем стационаре яблони. Артафидин показал 100 % эффективность против иксодового клеща *Dermacentor marginatus* Sulzer [9].

Усиление биологической эффективности препаратов достигается за счет образования супрамолекулярных структур – комплексов включения – хитозана с другими биологически активными веществами, введения в состав биологически активных добавок (сухого экстракта корней солодки), повышения растворимости и биодоступности, а также усовершенствования способов использования. На основе наноразмерных частиц хитозана создан препарат нового поколения природных элиситоров, 1 мл которого содержит более  $14.4 \cdot 10^{13}$  молекул низкомолекулярного хитозана и в 600 раз более эффективен, чем обычный (нестандартизованный) хитозан [2, 7].

Цель исследования – оценить эффективность композиций промышленно производимого в РФ хитозана с сухим экстрактом корней солодки и фунгицидом тебуконазолом для защиты яровой мягкой пшеницы от болезней листьев, выявить их влияние на продукционный процесс и сохранность урожая зерна.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

В состав исследуемых композиций входили: тебуконазол (ТБК) (Shenzhen Sunrising Industry Co., Ltd., КНР), содержание основного вещества

>98.0 %; вспомогательные вещества: сухой экстракт корня солодки уральской *Clycyrrhiza uralense* Fisch. (ООО “Вистерра”, Россия) [10], массовая доля глицирризиновой кислоты 20–25 %; хитозан пищевой низкомолекулярный водорастворимый, ТУ 9289-067-00472124-03 (ООО “Био-прогресс”, Россия).

### Приготовление композиций

Совместную механохимическую обработку (МХО) ТБК и вспомогательных веществ с массовым соотношением ТБК/вспомогательное вещество = 1 : 5, 1 : 10 проводили в условиях, описанных нами ранее [11]. Обработку проводили в течение 24 ч, отбирая пробы через каждые 2 ч.

Оптимальное время МХО выбиралось по критериям максимальной водорастворимости композиций ТБК при условии сохранения его содержания не менее 98 % от начального.

По совокупности характеристик (максимальное повышение растворимости и стабильность ТБК) выбраны лучший состав и условия его получения для дальнейших физико-химических и биологических исследований – ТБК/хитозан, массовое соотношение 1 : 10, время МХО в валковой мельнице (ВМ) 24 ч, увеличение водорастворимости ТБК в 1.2 раза. Также для биологических исследований были приготовлены образцы: хитозан (время МХО 24 ч); хитозан/экстракт корней солодки (массовое соотношение 1 : 5, время МХО 24 ч).

### Физико-химические исследования

Полученные композиции анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), гелепроникающей хроматографии, динамической спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , гранулометрического, рентгенофазового и термического анализов по методикам, описанным в [10–13]. Доказательство образования комплексов включения ТБК/хитозан в водных растворах  $\text{D}_2\text{O}$  получено методом спектроскопии ЯМР с помощью спектрометра Avance III 500 (Bruker, Германия) на частоте 500 МГц при 30 °С. Измерение коэффициентов диффузии хитозана осуществлялось также методом ЯМР с использованием специальной импульсной последовательности с градиентом магнитного поля.

### Биологические исследования

Для реализации поставленной цели на опытном поле СибНИИЗиХ СФНЦА РАН, расположенном в центрально-лесостепном Приобском

агроландшафтном районе Новосибирской области, были заложены два полевых эксперимента на посевах яровой мягкой пшеницы сорта Новосибирская 31, которую размещали по паровому предшественнику. Посев осуществляли 21 мая 2019 г. с нормой высева 6 млн всхожих зерен/га. Оба опыта включали по три варианта. Первый опыт: 1 – контроль без обработки препаратами; 2 – обработка фунгицидом Фоликур, КЭ (ТБК, 250 г/л) с нормой расхода 1 л/га; 3 – обработка композицией ТБК/хитозан (1 : 10) с нормой расхода 0.5 кг/га. Второй опыт: 1 – контроль без обработки препаратами; 2 – обработка хитозаном с нормой расхода 0.5 кг/га; 3 – обработка композицией хитозан/экстракт корней солодки (1 : 5) с нормой расхода 0.5 кг/га. Обработку посевов препаратами проводили в начале колошения ручным опрыскивателем с нормой расхода рабочей жидкости 300 л/га. Оценку эффективности хитозана и его композиций с экстрактом корней солодки и фунгицидом ТБК против болезней листьев яровой мягкой пшеницы (септориоз – *Septoria nodorum* Berk., *Septoria tritici* Rob. et Desm. [14]; бурая листовая ржавчина – *Puccinia recondita* Rob. et Desm. (шкала Петерсона); мучнистая роса – возбудитель *Blumeria graminis* (DC) Speer. (синоним *Erysiphe graminis* DC) f. *tritici* Em. Marchal порядка *Erysiphales* [15]) проводили в фазе молочной спелости культуры, заселенность колосьев личинками пшеничного трипса определили путем просмотра отобранных проб колосьев [16]. Показатели структуры колоса (размер выборки  $n = 50$ ; площадь деланки = 10 м<sup>2</sup>) учитывали в фазе восковой спелости зерна [17]. Уборку урожая осуществляли прямым комбайнированием. Урожайность приводили к стандартной влажности и чистоте.

Математическую обработку данных осуществляли с помощью пакета прикладных программ SNEDECOR [18] и Statistica 7.0.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Физико-химические исследования

**Твердые фазы композиций.** На дифрактограмме исходного ТБК наблюдаются характерные рефлексы кристаллической фазы ТБК (рис. 1, а). На дифрактограмме механически активированной смеси ТБК/хитозан видно, что в результате МХО происходит аморфизация ТБК. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (см. рис. 1, б) исходного ТБК и композиции ТБК/хитозан также свидетельствуют о потере кристалличности образца в результате МХО. В термограмме тебуконазола наблюдается характерный эндотермический пик плавления кристаллической фазы ТБК, площадь которого уменьшается после МХО с хитозаном. Пик плавления при этом сдвигается в область меньших температур, вероятно, вследствие частичной потери кристалличности и накопления дефектов кристаллической решетки. Термограммы вспомогательных веществ не показывают наличия выраженных тепловых эффектов фазовых переходов, что указывает на их аморфное состояние.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 2), при МХО происходит разрушение кристаллических частиц ТБК и хитозана с последующим формированием полидисперсных порошков, в основном состоящих из частиц неправильной формы и размером 5–20 мкм, а также их агрегатов.

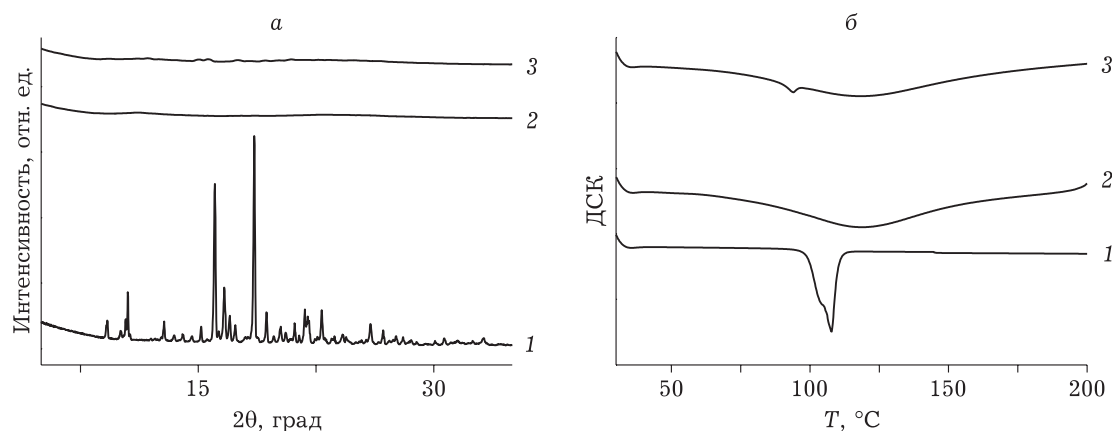


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и термограммы ДСК (б) ТБК (1), хитозана (2) и композиции ТБК/хитозан (1 : 10) после МХО в ВМ 24 ч (3).



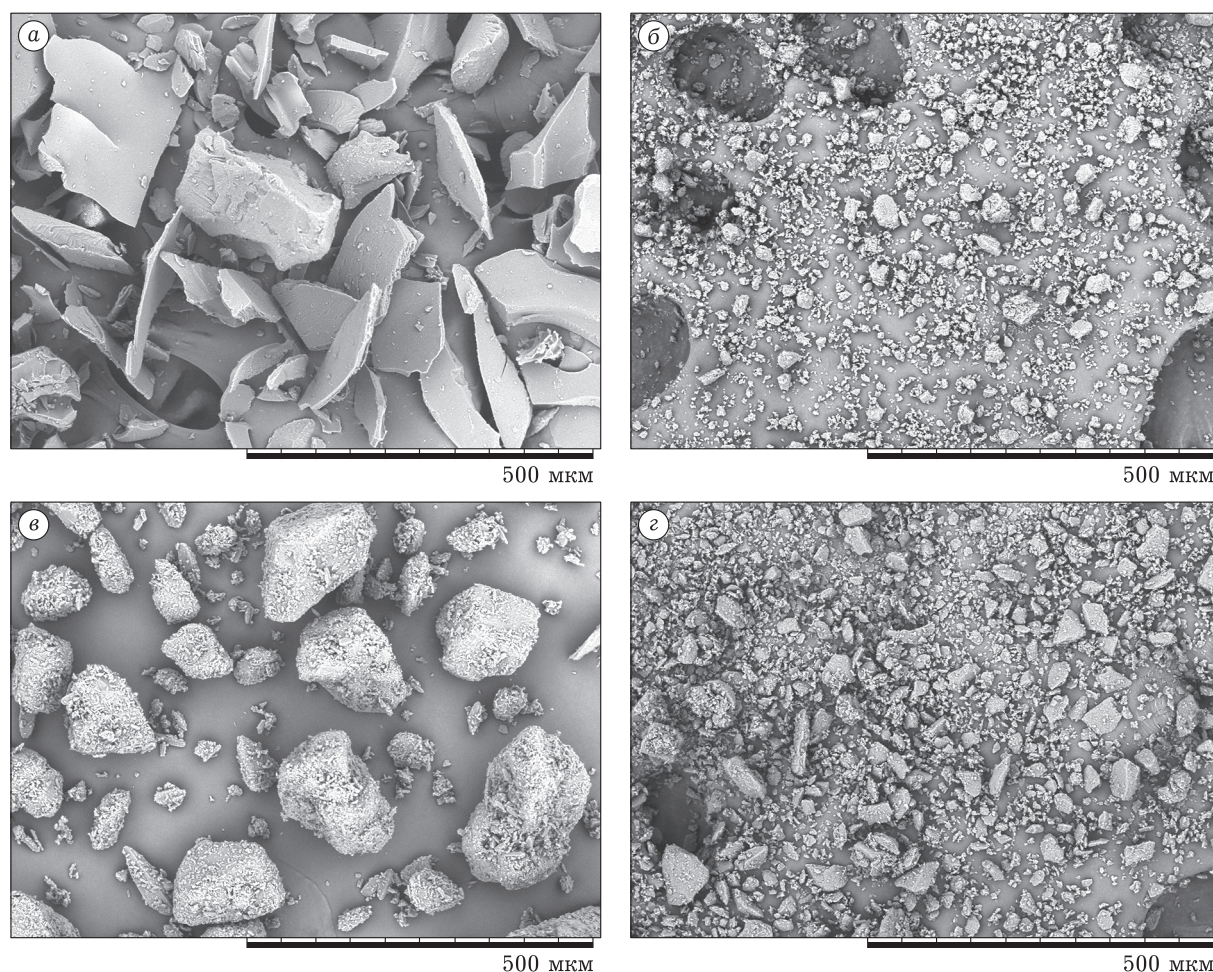


Рис. 2. Микрофотографии исходного хитозана (а), хитозана, обработанного в ВМ 24 ч (б), исходного ТБК (в), композиции ТБК/хитозан (1 : 10), обработанной в ВМ 24 ч (г).

**Растворы композиций.** Данные гранулометрического состава суспензий ТБК и его композиции с хитозаном в воде приведены на рис. 3. Видно, что субстанция ТБК (см. рис. 3, а) представляет собой полидисперсный порошок с размерами частиц 1–261 мкм. Распределение по размерам носит мономодальный характер с максимумом в области 60 мкм, при этом 80 % массы образца приходится на интервал размеров частиц 20–135 мкм.

Субстанция хитозана, не растворимого в воде в исследованных условиях, обработанного в мельнице ВМ (см. рис. 3, б) в течение 24 ч, представляет собой полидисперсный порошок с размерами частиц 3–262 мкм. Распределение по размерам носит мономодальный характер с максимумом в области 70 мкм, при этом 90 % массы образца приходится на интервал размеров частиц 24–112 мкм. В результате совместной МХО, вероятно, образуются частицы смешанного состава, распределение по размерам также носит моно-

модальный характер с максимумом в области 66 мкм, при этом 80 % массы образца приходится на интервал размеров частиц 32–160 мкм (см. рис. 3, в).

Для исследования молекулярно-массовых характеристик (ММР) хитозана применяли метод гель-фильтрационной хроматографии (рис. 4). В хроматограммах хитозана до и после МХО наблюдаются пики высокомолекулярных соединений с расчетными массами ( $M_w$ ) 1175 и 392 кДа. Для механообработанного хитозана наблюдается едва заметный сдвиг ММР, что указывает на практически полное отсутствие его механодеструкции.

**Спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  растворов ТБК и его композиций с вспомогательными веществами.** Анализ спектров ЯМР исходного хитозана и обработанного в мельнице ВМ показал отсутствие изменений, что указывает на стабильность молекул хитозана в ходе МХО. Более детальное исследование образцов хитозана было

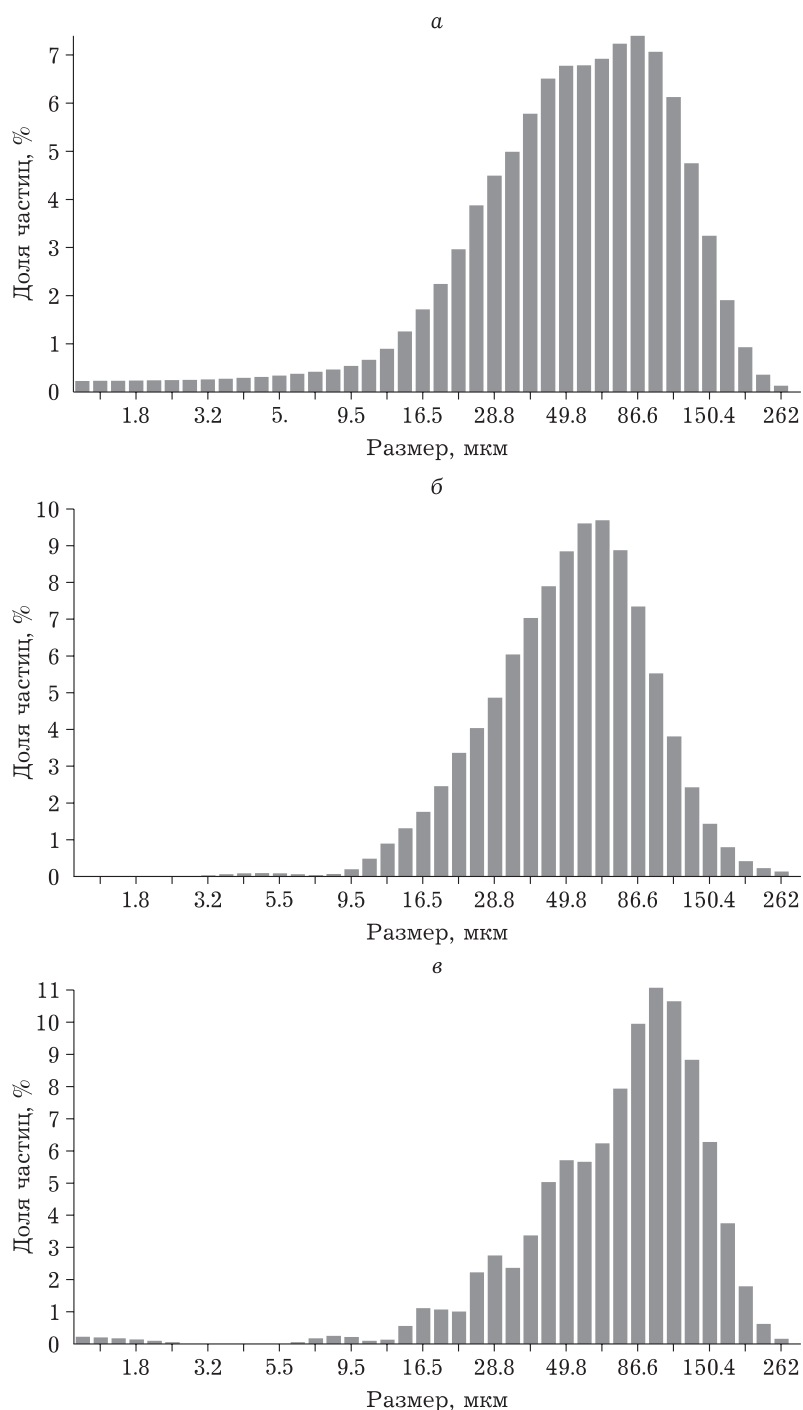


Рис. 3. Гранулометрический состав суспензии ТБК (а), хитозана (МХО 24 ч) (б), композиции ТБК/хитозан (1 : 10) (МХО 24 ч) в воде (в).

проведено с применением методов динамического ЯМР – измерение времен спин-спиновой релаксации протонов хитозана и коэффициентов диффузии молекул. Метод ЯМР-релаксации также был использован для доказательства образования межмолекулярных комплексов ТБК с хитозаном. Известно, что времена спин-спиновой ( $T_2$ ) релаксации очень чувствительны к межмо-

лекулярному взаимодействию и к диффузионной подвижности молекул [19]. Это обусловлено изменением времени вращательной переориентации молекул в комплексе за счет замедления диффузии. В общем случае в эксперименте может наблюдаться би- или моноэкспоненциальная кинетика спада сигнала эха в зависимости от скорости “обмена” между комплексом и раство-

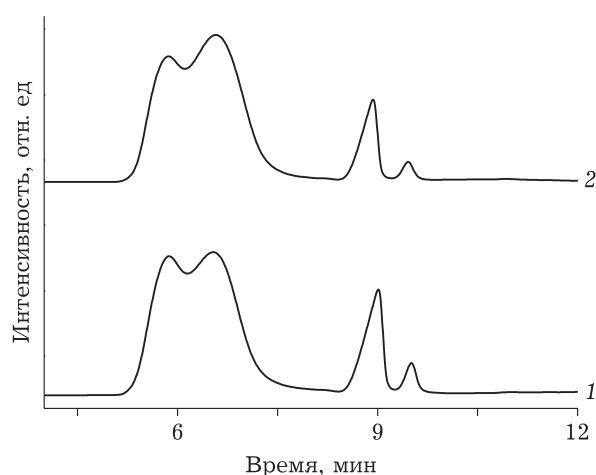


Рис. 4. Гель-хроматограммы раствора хитозана 0.2 мас. % до (1) и после МХО в течение 24 ч (2).

ром. Анализ полученных результатов для растворов хитозана показал, что все кинетики спада сигнала ЯМР в релаксационных экспериментах мультиэкспоненциальны, но хорошо фитируются двумя экспонентами с временами порядка 3 и 30 мс, что может быть следствием широкого распределения по размерам полимера. Обработка в ВМ увеличивает долю более подвижной фазы (30 мс) на 10 %. Измерение коэффициентов диффузии ( $D$ ) хитозана качественно согласуется с релаксационными измерениями:

$$D_{\text{исх}} = (2.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$D_{\text{ВМ}} = (3.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$$

т. е. обработка на мельнице ВМ ведет к небольшому увеличению доли низкомолекулярной фракции. Наблюдаемый эффект требует более углубленного изучения.

Добавление глицирризиновой кислоты (ГК) – основного компонента экстракта корня солодки – приводит к “желированию” раствора и выпадению осадка, уменьшению наблюдаемой интенсивности линий хитозана в спектре ЯМР. Можно предположить, что анион ГК (депротонированная форма ГК) взаимодействует с положительно заряженными аминогруппами хитозана, образуя высокомолекулярные нерастворимые полимерные частицы. В водных суспензиях композиции хитозан/экстракт корня солодки (1 : 5) сигналы ЯМР хитозана и ГК отсутствуют.

В работе также были измерены времена релаксации ароматических протонов ТБК в чистом виде и в композиции ТБК/хитозан (1 : 10) для получения доказательства образования межмолекулярных комплексов при растворении композиции, полученной механохимическим способом, в воде. На рис. 5 приведены ки-

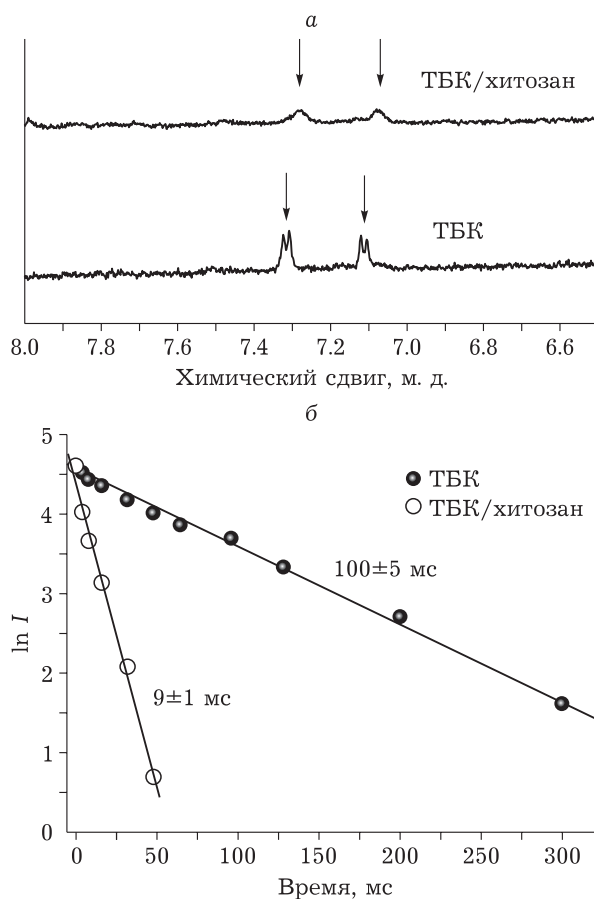


Рис. 5. а – спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ТБК и композиции ТБК/хитозан в  $\text{D}_2\text{O}$ . Стрелками указаны сигналы, которые использовались для анализа времен релаксации; б – кинетики спада сигнала эха (в логарифмическом масштабе) и времена спин-спиновой релаксации ароматических протонов в ТБК и композиции ТБК/хитозан.

нетики спада сигнала ЯМР и рассчитанные из этих зависимостей времена релаксации протонов ТБК в свободном виде и в композиции с хитозаном. Видно, что кинетики спада сигнала ЯМР протонов ТБК существенно укорачиваются в растворе композиции с хитозаном по сравнению с чистым водным раствором ТБК, что указывает на уменьшение подвижности молекулы ТБК и служит прямым доказательством образования межмолекулярных комплексов.

**Биологические испытания.** До фазы колошения в верхнем ярусе посевов пшеницы Новосибирская 31 регистрировали единичные мицелиальные подушечки мучнистой росы. К фазе молочной спелости зерна в верхнем ярусе растений инфекционный фон увеличился: у 100 % растений интенсивность поражения площади верхнего листа мучнистой росой, септориозом и бурой ржавчиной достигала 16.83, 19.11 и 35.30 % соответственно (табл. 1).



ТАБЛИЦА 1

Влияние исследуемых препаратов на развитие и распространенность основных болезней листьев в посевах мягкой яровой пшеницы Новосибирская 31, начало молочно-восковой спелости зерна

Состав композиций	Индекс развития болезни, %			Распространенность болезни, %		
	Мучнистая роса	Септориоз	Бурая ржавчина	Мучнистая роса	Септориоз	Бурая ржавчина
Контроль (без обработки)	16.83	19.11	35.30	100	100	100
Фоликур, 1 л/га (0.25 кг/га по ТБК)	0.03	0.06	0.02	3	6	2
Хитозан, 0.5 кг/га	24.85	20.47	37.10	100	100	100
Хитозан/экстракт корней солодки (1 : 5), 0.5 кг/г	16.69	16.54	33.10	96	99	97
ТБК/хитозан (1 : 10), 0.5 кг/га (45.5 г/га по ТБК)	3.38	2.29	2.41	68	66	45

ТАБЛИЦА 2

Влияние исследованных препаратов на структуру продуктивности и урожайность мягкой яровой пшеницы Новосибирская 31

Состав композиций	Структура главного колоса				Масса 1000 зерен, г	Урожайность, т/га
	Длина, см	Число колосков, шт.	Число зерен, шт.	Масса зерна, г		
Контроль (без обработки)	9.30±0.14	16.20±0.24	33.50±1.06	1.14±0.04	32.60	3.16
Фоликур 1 л/га (0.25 кг/га по ТБК)	10.40±0.11	16.62±0.15	40.20±1.01	1.47±0.04	36.50	3.90
ТБК/хитозан (1 : 10), 0.5 кг/га (45.5 г/га по ТБК)	10.49±0.09	16.38±0.15	39.93±1.08	1.59±0.03	38.20	3.71
НСР <sub>05</sub>					0.23	0.06
Контроль (без обработки)	10.45±0.16	16.56±0.17	39.86±0.95	1.40±0.04	33.80	2.34
Хитозан	10.49±0.12	16.56±0.17	39.88±0.97	1.43±0.03	34.00	2.88
Хитозан/экстракт корней солодки (1 : 5)	10.50±0.07	16.30±0.20	39.90±0.83	1.48±0.03	35.60	2.94
НСР <sub>05</sub>					0.27	0.09

Примечание. НСР<sub>05</sub> – наименьшая существенная разность при 5 % уровне значимости.

Обработка хитозаном способствовала некоторому усилению колонизации флаг-листа всеми тремя болезнями, в большей мере (в 1.5 раза относительно контроля) мучнистой росой, в меньшей – бурой ржавчиной и септориозом. Развитие последних двух заболеваний несколько (в 1.2 и 1.1 раза соответственно) снижала обработка комплексом хитозан/экстракт корней солодки. Против комплекса болезней листьев эффективно действовала композиция тебуконазол/хитозан. Его биологическая эффективность против доминирующей в патогенном комплексе бурой листовой ржавчины достигала 93.2, септориоза – 88.0, мучнистой росы – 79.9 % (Фоликур, 1 л/га – 100, 99.6 и 99.8 % соответственно). В ходе полевых наблюдений было установлено, что обработка посевов препаратами с хитозаном отразилась на численности вредителя генеративных органов – пшеничного трипса. При численности личинок 78.8–84.2 экз/колос биологическая эф-

фективность хитозана составила 16.5, хитозан/экстракт корней солодки – 27.4, а ТБК/хитозан – 36.5 %. Таким образом, использование хитозан-содержащих препаратов может быть перспективным для снижения численности и вредоносности этого вредителя. Подбор компонентов или дозировок препарата, возможно, позволит надежно контролировать кроме болезней еще и численность пшеничного трипса.

Помимо высокого фитосанитарного эффекта, ТБК/хитозан (1 : 10) показал также и ростостимулирующее действие, которое проявилось в увеличении на 27.9 % (Фоликур, 1 л/га – на 20.0 %; контроль – на 12.2±0.07 см<sup>2</sup>) площади флагового листа главного побега, как известно, вносящего весомый вклад в формирование зерновой продуктивности. При использовании композиции ТБК/хитозан (1 : 10) масса зерна главного колоса возрастала на 39.5 %, а применение Фоликура повысило показатель на 30 %, при

этом масса 1000 зерен возросла в первом случае на 5.6 г, во втором – на 3.9 г (табл. 2). Неплохие результаты получены и при обработке посевов комплексом хитозан/экстракт корней солодки, где масса зерна главного колоса увеличилась на 6 %, а масса 1000 зерен – на 1.8 г.

Сбор зерна пшеницы относительно контроля при применении Фоликура повысился на 23.4 %, а композиции ТБК/хитозан – на 17.4 % (степень влияния по Снедекору = 99.1 %). И хотя комплекс ТБК/хитозан несколько уступает коммерческому препарату, однако количество действующего вещества в нем меньше в 5.5 раза. Во втором опыте применение хитозана обеспечило повышение урожайности зерна на 23 %, а хитозан/экстракт корней солодки – на 25.6 % (степень влияния по Снедекору = 98.5 %). Хотя эффективность разработанных препаратов несколько ниже, чем эталонного фунгицида ТБК, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования хитозана как в комплексе со значительно уменьшенными дозами вышеуказанного химического фунгицида, так и с экстрактом корней солодки при возделывании яровой пшеницы в качестве фунгицидов или индукторов защитных механизмов. Важно, что тем самым повышается экологичность разрабатываемых препаратов. Для повышения эффективности комплексов необходимо продолжить исследования в направлении оптимизации соотношения входящих в них компонентов, а также уточнения норм расхода полученных препаратов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях лесостепной зоны Западной Сибири однократная обработка в начале колошения мягкой яровой пшеницы новой механохимически синтезированной фунгицидной композицией тебуконазол/хитозан в массовом соотношении 1 : 10 (время механохимической обработки в мельнице ВМ 24 ч) сдерживает развитие фитопатогенов *Puccinia recondita*, *Septoria nodorum*, *Blumeria graminis* на 93.2, 88.0, 79.9 % соответственно; стимулирует рост флагового листа на 27 %; влияет на заселенность колосьев пшеничным трипсом и повышает зерновую продуктивность культуры на 0.55 т/га. Это меньше, чем при применении коммерческого фунгицида на 0.19 т/га, однако в разработанном препарате доза тебуконазола снижена в 5.5 раза.

Комплекс хитозан/экстракт корней солодки в массовом соотношении 1 : 5 (время механохи-

мической обработки в мельнице ВМ 24 ч) не контролирует развитие мучнистой росы и очень слабо снижает развитие бурой ржавчины и септориоза (в 1.2 и 1.1 раза соответственно). Однако его применение увеличивает массу зерна главного колоса (на 1.8 г, или 6 %) и массу 1000 зерен, что способствует росту зерновой продуктивности культуры на 0.6 т/га, или 25.6 %.

Обработка пшеницы хитозаном способствует усилению колонизации флаг-листа возбудителем мучнистой росы *Blumeria graminis* (в 1.5 раза), не сдерживает развитие септориоза и бурой ржавчины. В то же время полученные прибавки урожайности зерна (0.54 т/га, или 23 %) свидетельствуют о возможной стимуляции защитных механизмов растений при обработке хитозаном, что положительно сказывается на зерновой продуктивности яровой мягкой пшеницы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области (проект № 18-416-540007/19).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 0301-2019-0005) и ИХКГ СО РАН (проект № 0304-2017-0009).

Авторы выражают благодарность инженеру 1 категории ИХТТМ СО РАН Л. П. Сунцовой за помощь в экспериментах по гель-хроматографическому анализу растворов хитозана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Под ред. К. Г. Скрябина, Г. А. Вихорева, В. П. Варламова. М.: Наука, 2002. 368 с.
- 2 Тютерев С. Л. Экологически безопасные индукторы устойчивости растений к болезням и физиологическим стрессам // Вестн. защиты растений. 2015. № 1(83). С. 3–13.
- 3 Акиншина Н. Г., Рашидова Д. К., Азизов А. А. Капсулирование семян препаратами хитозана и его производных восстанавливает фотосинтез у растений хлопчатника (*Gossypium L.*, 1753) на фоне вилта // С.-х. биология. 2016. Т. 51, № 5. С. 696–704.
- 4 Park R. D., Jo K. J., Jo Y. Y., Jin Y. L., Kim K. Y., Shim J. H., Kim Y. W., Variation of antifungal activities of chitosans on plant pathogens // J. Microbiol. Biotechnol. 2002. Vol. 12, № 1. P. 84–88.
- 5 Raafat D., Barga K., Haas A., Sahl H. G. Insights into the mode of action of chitosan as an antibacterial compound // Appl. Environ. Microbiol. 2008. Vol. 74, No. 12. P. 3764–3773.
- 6 Колесников Л. Е., Новикова И. И., Попова Э. В., Прияткин Н. С., Колесникова Ю. Р. Биологическое обоснование совместного использования микробов-антагонистов и хитозановых комплексов в защите яровой мягкой пшеницы от корневой гнили и листовых пятнистостей // Вестн. защиты растений. 2017. № 2(92). С. 28–35.
- 7 Попова Э. В., Домнина Н. С., Коваленко Н. М., Борисова Е. А., Колесников Л. Е., Тютерев С. Л. Биологическая активность хитозана с разной молекулярной массой // Вестн. защиты растений. 2017. № 3(93). С. 28–33.



- 8 Кожушко И. Б. Действие хитозана на соевую цистообразующую нематоду // Защита и карантин растений. 2003. № 8. С. 29.
- 9 Шаманская Л. Д., Бутаков Е. И. Полифункциональная активность хитозанового препарата Артафидин // В мире научных открытий. 2016. № 10(82). С. 93–109.
- 10 Метелева Е. С., Евсеенко В. И., Теплякова О. И., Халиков С. С., Поляков Н. Э., Апанасенко И. Е., Душкин А. В., Власенко Н. Г. Нанопестициды на основе супрамолекулярных комплексов тебуконазола для обработки семян злаковых культур // Химия уст. разв. 2018. Т. 26, № 3. С. 279–294.
- 11 Xu W., Su W., Dushkin A. V., Suntsova L. P., Markova I. D., Selyutina O. Yu., Polyakov N. E. Physicochemical and toxicity study of novel genipin solid dispersion prepared by mechanochemistry // Current Drug Delivery. 2018. Vol. 15, No. 5. P. 727–736.
- 12 Selyutina O. Yu., Apanasenko I. E., Khalikov S. S., Polyakov N. E. Natural poly- and oligosaccharides as novel delivery systems for plant protection compounds // J. Agric. Food Chem. 2017. Vol. 65, No. 31. P. 6582–6587.
- 13 Душкин А. В., Метелева Е. С., Хомиченко Н. Н., Власенко Н. Г., Теплякова О. И., Халиков С. С., Халиков М. С. Новый пестицидный препарат на основе комплексов тебуконазола и производных глицирризина // Успехи совр. естествознания. 2016. № 11–2. С. 296–300.
- 14 Санин С. С., Санина А. А., Мотовилин А. А., Пахолкова Е. В., Корнева Л. Г., Жохова Т. П., Полякова Т. М. Защита пшеницы от септориоза // Прил. к журн. “Защита и карантин растений”. 2012. № 4. С. 73.
- 15 Санин С. С., Неклеса Н. П., Стрижекозин Ю. А. Защита пшеницы от мучнистой росы // Защита и карантин растений. 2008. № 1. С. 62–70.
- 16 Горбунов Н. Н., Цветкова В. П., Пивень В. Б., Коробов В. А., Шадрин Н. Ф., Бедин Л. Н., Васильковская Л. Н., Кнор И. Б., Виноградов С. Б. Фитосанитарный контроль за вредителями и сорняками сельскохозяйственных культур в Сибири: учебное пособие / Под ред. Н. Н. Горбунова, В. П. Цветковой. Новосибирск: Новосиб. гос. аграр. ун-т, 2001. 146 с.
- 17 Ещенко В. Е., Трифонова М. Ф., Копытко П. Г., Соловьев А. М., Фирсов И. П., Шевченко В. А. Основы опытного дела в растениеводстве. М.: Колос, 2009. 268 с.
- 18 Сорокин О. Д. Прикладная статистика на компьютере. Новосибирск, 2012. 282 с.
- 19 Emsley J. W., Freaney J., Sutcliffe L. H. High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Pergamon Press: Oxford, 1965.